K. Becker

ÜBER DIE PHOTOCHEMISCHE EMPFINDLICHKEIT DES ZINKSULFIDS

INAUGURALDISSERTATION
DER PHILOSOPHISCHEN
FAKULTÄT, SECTION II,
D. LUDWIG-MAXI-
MILIANS-UNI-
VERSITÄT
MÜNCHEN

* * *

* *

*

ÜBER DIE PHOTOCHEMISCHE EMPFINDLICHKEIT DES ZINKSULFIDS

INAUGURALDISSERTATION
DER PHILOSOPHISCHEN
FAKULTÄT, SECTION II,
D. LUDWIG-MAXI-
MILIANS-UNI-
VERSITÄT
MÜNCHEN

* * *
* *
*

vorgelegt am 29. Oktober 1926
von Erich Becker aus Homberg am Niederrhein
Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 1927

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN ELTERN

UND

HERRN GEORG SEEBECK

GEWIDMET

Vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in der Zeit vom Wintersemester 1924 bis Sommersemester 1926 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. K. Fajans,

bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Ratschläge bei deren Ausführung und Abfassung.

Herrn Dr. H. Ott danke ich für die Ausführung der für diese Arbeit sehr wichtigen Kristallgitter-Diagramme, ebenso Herrn H. Fromherz für seine stete Bereitschaft bei den gemeinsamen spektroskopischen Untersuchungen.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ALLGEMEINER TEIL. Seite

I. Historische Entwicklung des Schwärzungsproblems 1

II. Theoretische Grundlagen der vorliegenden Arbeit 5

III. Plan zur experimentellen Ausführung 9

B. EXPERIMENTELLER TEIL.

I. Darstellung der Präparate.

a) Zinksulfid 11

b) Wurtzit 15

c) Zinkblende 20

II. Beschreibung der optischen Versuchsanordnung.

a) Belichtungsapparatur 21

b) Lichtfilter 24

III. Versuche über die photochemische Empfindlichkeit von Wurtzit und Zinkblende.

a) Wurtzit.

1) Vorversuche im unzerlegten Licht 28

2) Versuche im spektral zerlegten Licht.

α) Wurtzit unter Wasser 28

β) Unter Zinksalzlösungen 31

γ) Unter Natriumsulfidlösung 33

δ) Kurzwellige Vorbelichtung 34

ε) Einfluß der Feuchtigkeit 35

b) Zinkblende.

1) Vorversuche im unzerlegten Licht 36

2) Versuche im spektral zerlegten Licht.

α) Zinkblende unter Wasser 37

β) Zinkblende unter Zinksulfatlösung . . . 37

γ) Einfluß der Feuchtigkeit 37

C. ZUSAMMENFASSUNG 38

A. ALLGEMEINER TEIL.

I. HISTORISCHE ENTWICKLUNG DES SCHWÄRZUNGSPROBLEMS.

Es ist eine seit langem bekannte Erscheinung, daß geglühtes Zinksulfid die Eigenschaft besitzt, sich im Licht, namentlich im kurzwelligen, zu schwärzen. Die Frage nach der Ursache dieser Lichtempfindlichkeit ist noch heute Gegenstand wissenschaftlicher Forschung[1]). Als Ergebnis der bisherigen Untersuchungen kann als gesichert angenommen werden, daß die Schwärzung des geglühten Zinksulfids im Licht durch feinverteiltes Zink hervorgerufen wird. W. J. O'Brien[2]) wies elementares Zink auf folgende Weise nach: Er brachte dicht an das geschwärzte Produkt je einen Tropfen einer Ferricyankalium- und einer Eisenalaun-Lösung. An der Stelle, wo die Lösungen mit dem geschwärzten Produkt zusammentrafen, fand eine Reduktion des Eisenalauns statt, und es entstand eine blaue Färbung. Ein weiterer Beweis ist die von G. Durst[3]) angegebene Erscheinung, daß die Schwärzung von geglühtem Zinksulfid, die nor-

[1]) Vgl. A. Eibner, Ch. Z.Bl. **1920**, IV, 474; P. Lenard, Annal. d. Phys. **68**, 553 (1922); E. Maass u. R. Kempf, Z. f. angew. Ch. **35**, 609 (1922); A. Eibner, Chem. Ztg. **47**, 13 (1923); E. Maass u. R. Kempf, Z. f. angew. Ch. **36**, 293 (1923); A. Schleede, Z. f. phys. Ch. **106**, 386 (1923); A. Job u. G. Emschwiller, Comp. rend. **177**, 313 (1923); A. Eibner, Chem. Ztg. **49**, 345 u. 370 (1925).

[2]) W. J. O'Brien, Journ. Phys. Ch. **19**, 113 (1915); dsgl. Ch. Z.Bl. **1915**, II, 444.

[3]) G. Durst, Z. f. angew. Ch. **35**, 709 (1922).

malerweise reversibel ist, durch Behandlung des Schwärzungsproduktes mit Edelmetallsalzlösungen irreversibel wird. A. Job und G. Emschwiller[4]) gelang der Nachweis elementaren Zinks, indem sie mehrere Zehntel Gramm des Schwärzungsproduktes mit Säuren und Alkalien in Berührung brachten und eine Wasserstoffentwicklung sicher feststellen konnten. Aus einer Kupfersulfatlösung wurde durch das Schwärzungsprodukt elementares Kupfer ausgefällt. Alle diese Erscheinungen sind nur durch die Anwesenheit elementaren Zinks zu erklären. Den letztgenannten Forschern gelang auch durch Ausschütteln von geschwärztem Zinksulfid mit Tetrachlorkohlenstoff und anschließende Kristallisation der Nachweis elementaren Schwefels[5]).

Die Ansichten über den der Schwärzung zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus gehen bis heute sehr auseinander. Es sind eine Reihe von Hypothesen formuliert worden, die teils in wissenschaftlichen Arbeiten, teils in Patenten[6]) ausgesprochen wurden.

Die älteste Hypothese stammt von L. Phipson[7]), wonach die Schwärzung im Licht durch Reduktion der

---

[4]) loc. cit.

[5]) Daneben fanden die genannten Forscher in dem durch Belichten geschwärzten System Zinksulfid-Wasser in untergeordneten Mengen Wasserstoff und Polythionsäure.

[6]) Es sei bemerkt, daß die Frage der Lichtempfindlichkeit von Zinksulfid von großem praktischen Interesse ist, da geglühtes Zinksulfid im Gemisch mit Bariumsulfat eine technisch wichtige Anstrichfarbe ist: Lithopone. Eine Zusammenstellung der die Lichtechtheit von Lithopone betreffenden Patente vgl. Bräuer-D'Ans, „Fortschritte in der anorganischen chemischen Industrie an Hand der deutschen Reichspatente", Bd. I, 3 (1877—1917); vgl. auch A. Schleede, loc. cit.

[7]) L. Phipson, Ber. **14**, II, 2226 (1881); Chem. News **43**, 283 und **44**, 51, 73, 138, 191 (1881); Comp. rend. **93**, 387 (1881).

Schwefelverbindung eines neuen Elementes, Actinium, hervorgerufen wird.

Erst J. Cawley[8]) erkannte das geglühte Zinksulfid selbst als lichtzersetzlichen Körper. Er stellte die Hypothese auf, daß beim Glühen des Zinksulfids in Gegenwart von Sauerstoff Zinkoxyd entsteht, das im Licht mit unverändertem Zinksulfid folgendermaßen reagiert:

$$ZnS + 2\ ZnO = 3\ Zn + SO_2$$

Nach R. Alberti[9]) soll beim Glühen von Zinksulfid bei Gegenwart von Chloriden eine Verbindung entstehen, die den Anlaß zur Schwärzung im Licht gibt. Oxydationsmittel sollen diese Verbindung in eine höhere Oxydationsstufe überführen, wodurch die Lichtempfindlichkeit beseitigt wird.

W. J. O'Brien[10]) nimmt eine Zersetzung des Zinksulfids im Licht unter Ausscheidung von elementarem Zink an.

Andere Forscher[11]) bringen die Schwärzungsfähigkeit in ursächlichen Zusammenhang mit der Phosphoreszenzfähigkeit des Zinksulfids, doch teilt P. Lenard in einer neueren Arbeit[12]) mit, daß Schwärzung und Phosphoreszenz des geglühten Zinksulfids ganz verschiedene Erregungsbanden besitzen und demnach der Zuführung ganz verschiedener Energiebeträge bedürfen. Nach

[8]) J. Cawley, Chem. News **44**, 51, 167 (1881); Ber. **15**, 1351 (1882); Chem. News **63**, 88 (1891); Ch. Z.Bl. **1891**, I, 569; Ber. **24**, 389 (1891).

[9]) R. Alberti, D. R. P. 163455 (1904) und D. R. P. 170478 (1904), loc. cit.; Ch. Z.Bl. **1905**, II, 1565 u. **1906**, II, 651.

[10]) loc. cit.

[11]) Vgl. J. Perrin, Ann. de Phys. **10**, 133 (1918); A. Eibner, loc. cit.; Loeb u. Schmiedekamp, Proc. of the Nat. of Sc. **7**, 202 (1921) u. A. Job u. G. Emschwiller, loc. cit.

[12]) loc. cit.

Lenard stehen beide Erscheinungen in keiner unmittelbaren Beziehung zueinander. Auch Lenard betrachtet die Schwärzung als eine Spaltung des Zinksulfids im Licht in Zink und Schwefel.

Eine neuere Hypothese von E. Maass und R. Kempf[13]) führt eine chemische Zersetzung des Wassers, das zur Schwärzung erforderlich ist, bei Belichtung mit ultraviolettem Licht als Ursache der Lichtempfindlichkeit von Zinksulfid an. Flüssiges Wasser erleidet bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht folgende Zersetzung:

$$2\ H_2O = H_2O_2 + H_2$$
$$2\ H_2O_2 = 2\ H_2O + O_2$$

Nun soll die Bestrahlung das Gefüge des Zinksulfids lockern und der nascierende Wasserstoff eine Reduktion zu Zink und Schwefelwasserstoff bewirken. Auch die Bildung von Formaldehyd aus feuchter Kohlensäure im Licht könne die Ursache der Zersetzung sein, da Formaldehyd stark reduzierend wirkt.

Einer Hypothese von A. Job und G. Emschwiller[14]) liegt ein komplizierter chemischer Reaktionsmechanismus zugrunde.

$$2\ ZnS + 2\ H_2O = 2\ ZnO + 2\ H_2S$$
$$ZnS + 2\ ZnO + \text{Licht} = SO_2 + 3\ Zn$$
$$SO_2 + 2\ H_2S = 2\ H_2O + 3\ S$$
$$10\ SO_2 + 5\ H_2S = 3\ H_2S_5O_6 + 2\ H_2O$$

Soweit die geschilderten Hypothesen andere Stoffe oder Systeme als reines geglühtes Zinksulfid als Träger der Lichtreaktion annehmen, werden sie durch die Tat-

[13]) loc. cit.
[14]) loc. cit.

sache, daß auch reinstes geglühtes Zinksulfid der Lichtreaktion unterliegt, sehr unwahrscheinlich gemacht[15]).

Was die Hypothese von E. Maass und R. Kempf betrifft, so fehlt der experimentelle Nachweis, daß die ihr zugrunde liegende photochemische Zersetzung des Wassers tatsächlich in den Mechanismus eingreift[16]).

Zu der Hypothese von A. Job und G. Emschwiller ist zu sagen, daß sich bei ihrem komplizierten chemischen Reaktionsmechanismus schwer entscheiden läßt, was primärer photochemischer Vorgang und sekundäre Folge ist. Demnach bleibt zunächst als wahrscheinlichste Annahme eine im Licht erfolgende direkte Spaltung des Zinksulfids in Zink und Schwefel als primärer photochemischer Vorgang übrig, in Analogie zu den Silberhalogeniden, deren im Licht erfolgende Zersetzung unter Bildung von elementarem Silber und Halogen heute außer Frage steht.

II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER VORLIEGENDEN ARBEIT.

Den direkten Anlaß zur vorliegenden Arbeit gab die von W. J. O'Brien[1]) angegebene Tatsache, daß der Schwärzungsprozeß der Lithopone, einem Gemisch von geglühtem Zinksulfid und Bariumsulfat, durch die Gegenwart von Zinksalzlösungen wesentlich beschleunigt wird, und, daß alle Zusätze, die auf Zinksalzlösungen fällend wirken, den Schwärzungsprozeß verzögern oder sogar verhindern. Bestätigt wird die Tatsache durch eine Reihe von Patenten zur Herstellung lichtechten

---

[15]) Vgl. eine kritische Sichtung bei E. Maass u. R. Kempf, loc. cit.

[16]) Vgl. A. Schleede, loc. cit.

[1]) loc. cit.

Lithopones[2]), die darauf hinauslaufen, lösliche Zinkverbindungen durch Zusätze auszufällen. Es war naheliegend anzunehmen, daß die von O'Brien[3]) für Lithopone festgestellte Sensibilisierung durch Zinksalzlösungen auch beim reinen Zinksulfid vorhanden ist, da man heute allgemein der Ansicht ist, daß auch in Lithopone das Zinksulfid der lichtempfindliche Bestandteil ist; doch war immerhin möglich, daß dem Bariumsulfat, dem anderen Bestandteil der Lithopone, ein spezifischer Einfluß zukam. In der Tat konnte, wie weiter zu beschreibende Versuche zeigten, die vermutete Sensibilisierung auch beim reinen Zinksulfid wieder gefunden werden.

Es schien hier eine Erscheinung vorzuliegen, die eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Silberhalogenide hatte, worauf schon Maass und Kempf[4]) aufmerksam machten. Es war aus der älteren Literatur bekannt, daß die in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat gefällten Niederschläge von Silberbromid (ähnliches gilt für Silberchlorid) im Tageslicht bedeutend rascher verfärbt werden als die bei einem Überschuß von Kaliumbromid gefällten. In einer Arbeit von K. Fajans[5]) und W. Frankenburger[6]) wird dieser Fall eingehend erörtert und experimentell geprüft.

Bis dahin wurde als zureichende Erklärung eine chemische Sensibilisierung angenommen. Danach sollte die überschüssige Silbernitratlösung das bei der photo-

---

[2]) Z. B.: D. R. P. 202420 (1905) u. 197166 (1906); Brit. Pat. 7819 (1906).

[3]) loc. cit.

[4]) loc. cit.

[5]) K. Fajans, Z. f. Elektroch. **28**, 499 (1922).

[6]) W. Frankenburger, Z. f. phys. Ch. **105**, 273 (1923). Siehe dort auch eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur.

chemischen Zersetzung des Silberbromids abgespaltene Brom nach folgendem Schema binden:

$$AgNO_3 + H_2O + Br_2 = AgBr + HNO_3 + HOBr$$

Eine Rückverwandlung der Komponenten sollte so vermieden und damit die Zersetzung beschleunigt werden.

K. Fajans[7]) sprach die Ansicht aus: „Der unter dem Einfluß des Lichtes im Bromsilber stattfindende primäre Vorgang (innerer lichtelektrischer Effekt) besteht im Übergang eines Elektrons von einem Bromion zu einem Silberion des Gitters unter Bildung der neutralen Atome von Brom und Silber."[8]) Die aufzuwendende Arbeit ist bedingt durch die Kräfte, die auf das im Licht übergehende Elektron in seiner Anfangs- und Endlage wirken.

Nun hat A. Lottermoser[9]) nachweisen können, daß das im Überschuß von Kaliumbromid gefällte Silberbromid ein negatives Sol, das im Überschuß von Silbernitrat gefällte ein positives Sol ergibt, und zwar mußte man die Ursache darin suchen, daß das erstere Sol mit adsorbierten Bromionen („Bromkörper"), das zweite mit adsorbierten Silberionen („Silberkörper") bedeckt ist.

Da somit je nach den Fällungbedingungen die Gestaltung des elektrischen Feldes auf der Gitteroberfläche des Silberbromids eine sehr verschiedene ist, lag die Annahme nahe, daß zum Elektronenübergang bei den ver-

---

[7]) loc. cit.

[8]) Eine ähnliche Ansicht wurde unabhängig von S. E. Sheppard u. A. P. H. Trivelli geäußert. (Photogr. Journ. **61**, 403 (1921).

[9]) A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Ch. **72**, 39 (1905) u. **73**, 374 (1906); desgl. A. Lottermoser u. A. Rothe, Z. f. phys. Ch. **62**, 359 (1908).

schiedenen Präparaten eine ungleiche Energiezufuhr nötig ist. Vom Standpunkt der Einsteinschen Äquivalent-Beziehung konnte man somit erwarten, daß die Zersetzung des neutralen Bromsilbers, des „Silber"- und des „Bromkörpers" unter Zuführung verschiedener Energiequanten d. h. unter Licht verschiedener Wellenlänge beginnen würde, also neben der chemischen eine spektrale Sensibilisierung zu erwarten wäre.

Bei seinen experimentellen Untersuchungen fand nun W. Frankenburger[10]) bei Silberbromid eine bedeutende spektrale Sensibilisierung für den „Silberkörper". Der Schwellenwert des neutralen Bromsilbers (mit Quecksilberdampf als Bromakzeptor) lag zwischen 4250—4900 A. E., während der Schwellenwert des „Silberkörpers" (mit Silbernitrat als Bromakzeptor) bei Wellenlängen größer als 6150 A. E. lag, vermutlich im Ultrarot. Der „Bromkörper" verhielt sich wie das neutrale Bromsilber. Entsprechendes fand W. Steiner[11]) für Chlorsilber. Die Übertragung der von Fajans für den Fall des photochemischen Primärprozesses bei den Silberhalogeniden entwickelten Vorstellungen auf das Schwärzungsproblem des geglühten Zinksulfids liegt umso näher, als die bedeutende „lichtelektrische Leitfähigkeit"[12]) des kristallisierten Zinksulfids doch sicher für die Möglichkeit einer Elektronenabspaltung innerhalb des Gitters spricht.

Nachdem sich also feststellen ließ, daß geglühtes Zinksulfid in Gegenwart überschüssiger Zinksalze eine bedeutende allgemeine Sensibilisierung erfährt, lag die Frage nahe, ob nicht beim Zinksulfid auch eine spektrale

---

[10]) loc. cit.

[11]) W. Steiner, Diss. München (Universität) 1924.

[12]) Vgl. B. Gudden, Erg. d. exakt. Naturw., Bd. III, 116 (1924).

Sensibilisierung aufzufinden war, die nach Analogie mit den Silberhalogeniden als Wirkung adsorbierter Zinkionen zu denken wäre. Die Interpretation des Einflusses der Zinksalze als chemische Sensibilisierung infolge Akzeptorwirkung war ja beim Zinksulfid viel weniger plausibel als bei den Silberhalogeniden.

Nun ist zwar über die Adsorption von Ionen an kristallisiertem Zinksulfid unseres Wissens nichts sicheres bekannt, doch ließ sich vermuten, daß im Sinne der Panethschen Adsorptionsregel[13]), wonach von einem Kristallgitter besonders gut solche Ionen adsorbiert werden, die mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Medium eine schwer lösliche Verbindung eingehen, eine Adsorption von Zink- und Schwefel-Ionen an kristallisiertem Zinksulfid stattfindet.

III. PLAN ZUR EXPERIMENTELLEN AUSFÜHRUNG.

Zur experimentellen Prüfung dieser Annahmen war in Analogie zu den Silberhalogeniden die langwellige spektrale Grenze der photochemischen Empfindlichkeit von geglühtem Zinksulfid unter Wasser, dann von geglühtem Zinksulfid unter Zinksalzlösungen und schließlich von Zinksulfid unter Sulfidlösungen festzustellen. Von großer Wichtigkeit war in diesem Zusammenhang die Angabe von A. Schleede[1]), daß von den beiden Kristallformen des Zinksulfids nur der hexagonale Wurtzit

[13]) F. Paneth, Phys. Z. **15**, 924 (1924) u. F. Paneth u. H. Horovitz, Z. f. phys. Ch. **89**, 513 (1915).

[1]) loc. cit.

schwärzungsfähig, die reguläre Blende aber selbst im intensivsten Quarzlicht beständig sei[2]).

Wie erwähnt, haben schon Maass und Kempf die Übertragung der Vorstellungen von Fajans auf das geglühte Zinksulfid ins Auge gefaßt, und schon Schleede stellte einen dahinzielenden Versuch an und fand, daß das zusammen mit Zinkchlorid und Zinksulfat eingetrocknete Zinksulfid unter Glasultraviolett nicht schwärzungsfähig ist. Er schließt daraus, daß eine spektrale Sensibilisierung durch Zinksalze nicht stattfindet.

Wenn auch dieser Versuch zu zeigen scheint, daß ein etwaiger Sensibilisierungseffekt nicht sehr stark sein kann, so war die nähere Untersuchung doch erwünscht. Schleede unterscheidet nur grob Quarz- und Glas-Ultraviolett ohne nähere Angaben des angewandten Spektralbereichs und der Belichtungszeiten. Weiterhin ist durch gemeinsame Trocknung des Zinksulfids mit den Zinksalzen eine Bedeckung der Gitteroberfläche des Zinksulfids mit überschüssigen Zinkionen nicht gewährleistet; das Arbeiten unter Lösungen ist in dieser Hinsicht zuverlässiger. Es lag also durchaus im Bereich der Möglichkeit, daß unter verfeinerten Bedingungen doch ein Effekt zu finden war.

Die Versuche erstreckten sich zunächst auf Wurtzit, der nach Schleede allein schwärzungsfähigen Kristallform des Zinksulfids. Zum Schlusse der Untersuchungen wurden auch einige Versuche mit Zinkblende ausgeführt.

*

[2]) Eine gewisse Analogie zeigt die von Tubandt festgestellte Tatsache, daß zwar hexagonales ß-Silberjodid, nicht aber reguläres *a*-Silberjodid eine große Neigung zur Bildung von Metallfäden bei Elektrolyse zeigt. (Tubandt u. Eggert, Z. f. anorg. Ch. **110**, 196 (1920).

B. EXPERIMENTELLER TEIL.

I. DARSTELLUNG DER PRÄPARATE.

a) Darstellung reinen Zinksulfids.

Um eindeutige Resultate bei der experimentellen Prüfung der gebildeten Vorstellungen zu erhalten, kam es vor allem auf die Verwendung weitgehendst reiner Präparate an. Vor allem waren alle Spuren von Schwermetallen zu entfernen, da in der Literatur angegeben ist, daß kleine Beimengungen von Schwermetallen eine Verfärbung des Zinksulfids bereits im Tageslicht veranlassen[1]). Zur Darstellung reinsten Zinksulfids wurde der Weg eingeschlagen, der auch bei modernen Arbeiten über die Phosphoreszenz des Zinksulfids begangen worden ist[2]): Zinksulfid wurde aus reinem Zinksulfat in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Es mußten alle Ausgangsmaterialien reinst dargestellt werden[3]).

---

[1]) A. Eibner, loc. cit.

[2]) Vgl. A. Schleede, loc. cit. und R. Tomaschek, Stähler Handb. d. A. Bd. **4**, 348.

[3]) Bei den präparativen Arbeiten kamen ausschließlich Glasgeräte aus Jenaer Geräteglas zur Verwendung, die zunächst mit Chromschwefelsäure, dann mit Salzsäure und schließlich mit heißer Salpetersäure sorgfältigst gereinigt wurden. Nach gründlichem Auswaschen zuerst mit destilliertem, dann mit doppeltdestilliertem Wasser, wurden die Gefäße mehrere Stunden mit Wasserdampf behandelt und schließlich noch einmal mit doppeltdestilliertem Wasser nachgespült. Als Lösungsmittel wurde bei den präparativen Arbeiten ausschließlich letzteres verwandt. Es wurde in der von Richards angegebenen Apparatur aus verdünnter alkalischer Permanganatlösung (gewöhnliches destilliertes

„Zinksulfat zur Analyse" von Kahlbaum wurde durch Kristallisation und Elektrolyse weitgehendst gereinigt[4]), reines Ammoniak wurde dargestellt nach der Methode von Th. Richards, P. Köthner und E. Tiede (Z. f. angew. Ch. **61**, 323, 1909[5]) und reiner Schwefel-

---

Wasser als Lösungsmittel) unter Verwendung eines Quarzrohrkühlers dargestellt. Da die verdünnte Permanganatlösung leicht zu Siedeverzügen neigte, die eine erhebliche Verunreinigung des Destillates verursachen konnten, und gewöhnliche Siedekapillaren ebenso wie Siedesteinchen die Siedeverzüge nur für kürzere Zeit verhinderten, wurde mit bestem Erfolg eine von Obermiller in der Z. f. angew. Ch. **37**, 510 (1924) beschriebene Kapillare verwandt: Man läßt eine gewöhnliche Siedekapillare etwa 1 cm über ihrem unteren Ende in der Flamme zusammenfallen, und zwar so weit, daß der entstehende untere Hohlraum vom oberen abgetrennt ist.

[4]) Eine wässrige Lösung wurde in einem mit Rührwerk versehenen Jenaer Rundkolben bis zur beginnenden Kristallabscheidung eingeengt, abgekühlt, über einer großen Glasfritternutsche von Schott u. Gen. abgesaugt, mit Wasser nachgespült, der Rückstand mit frischem Wasser in Lösung gebracht und schließlich aufs neue umkristallisiert. Bei spektroskopischer Prüfung zeigten sich nach vierfacher Kristallisation nur noch Spuren von Kadmium. Zur weiteren Reinigung wurde die Lösung zuerst mit wenig reinem Ammoniak versetzt, filtriert und in der Hitze kurz mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die filtrierte klare Lösung wurde dann, um letzte Spuren von Fremdmetallen zu entfernen, an neuen Platinelektroden bei 2 Volt Spannung mehrere Tage elektrolysiert. Die Anode zeigte nach einem Tag einen kaum sichtbaren gelblichen Beschlag. Es wurde so lange elektrolysiert, bis frisch gereinigte blanke Elektroden sich im Verlauf von zwei Tagen nicht mehr veränderten. Bei spektroskopischer Prüfung der Lösung mit dem Fulgurator zeigten sich keine Linien mehr, die Fremdmetalle verrieten.

[5]) Ammoniumsulfat („Kahlbaum-Garantieschein") wurde mit reiner Schwefelsäure bis zur beginnenden Dampfentwicklung erhitzt. Dann wurde allmählich etwas fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen hinzugefügt und die Lösung

wasserstoff wurde nach Cl. Winkler (Z. f. anal. Ch. **27**, 26, 1888) durch Zersetzung von Bariumsulfid mittels Salzsäure gewonnen[6]).

Die Fällung des Zinksulfids aus Zinksulfat erfolgte in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas mit Haubenschliff (siehe Figur 1). Die Zinksulfatlösung wurde mit wenig Ammoniak versetzt und durch Rohr b reiner Schwefelwasserstoff unter Erhitzen auf dem Dampfbad durchgeleitet. Nachdem die überstehende Luft aus dem Kolben verdrängt war, wurde Hahn a geschlossen. Die Absorption des Schwefelwasserstoffs erfolgte so unter geringem Überdruck. War sie beendet, was jedesmal leicht zu erkennen war, wenn keine Gasblasen mehr die Waschflaschen passierten, wurde eine neue kleine Menge Ammoniak hinzugegeben und wie oben gefällt usw., bis die Ausfällung des Zinksulfids quantitativ war.

Das im Kolben A ausgefällte Zinksulfid mußte unter Sauerstoffabschluß filtriert und gewaschen werden, um

---

etwa 5 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Salzkuchen in Wasser gelöst und Ammoniak mit frischer Kalkmilch, die aus frisch ausgeglühtem reinem Calciumoxyd gewonnen wurde, in Freiheit gesetzt und in einer eisgekühlten Vorlage mit reinstem Wasser aufgefangen.

[6]) Bariumchlorid („Kahlbaum-Garantieschein") wurde mehrfach umkristallisiert und heiß mit reinster Schwefelsäure gefällt. Das gefällte Bariumsulfat wurde nach gründlichem Auswaschen getrocknet und dann in kleinen Portionen in einem Porzellantiegel mit Deckel bei 700—800° mit reinster Zuckerkohle reduziert. (Ein Chamotteofen mit Gasheizung der Fa. Hugershoff, Leipzig, leistete hier gute Dienste.) Die Reduktion dauerte jeweils 4—5 Stunden. Das gewonnene Bariumsulfid wurde zur Erzielung fester Stücke (zum Füllen eines Kippschen Apparates) mit reinstem Natriumchlorid verrieben und gesintert. Das Gas wurde durch Zersetzen des Bariumsulfids mit reiner destillierter Salzsäure entbunden und vor seiner Verwendung durch drei Waschflaschen mit reinem Wasser geleitet.

eine Oxydation zu vermeiden. Die Apparatur zur Filtration bestand aus einem Vorstoß c mit Hahn i, in den mittels Gummiring ein Tiegel d mit porösem Boden e eingesetzt war. Über das Ganze wurde eine nach unten offene Glaskugel mit den beiden Hähnen f und g und dem Haubenschliff h geschoben und durch einen Gummiring luftdicht mit dem Vorstoß c verbunden. Zur Filtration wurde zunächst die Luft aus dem Innern durch reinen Stickstoff verdrängt, indem f geöffnet und bei c schwach mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt wurde. f war mit einer Reinigungsanlage für reinen Stickstoff verbunden, h und g blieben geschlossen. Danach wurde

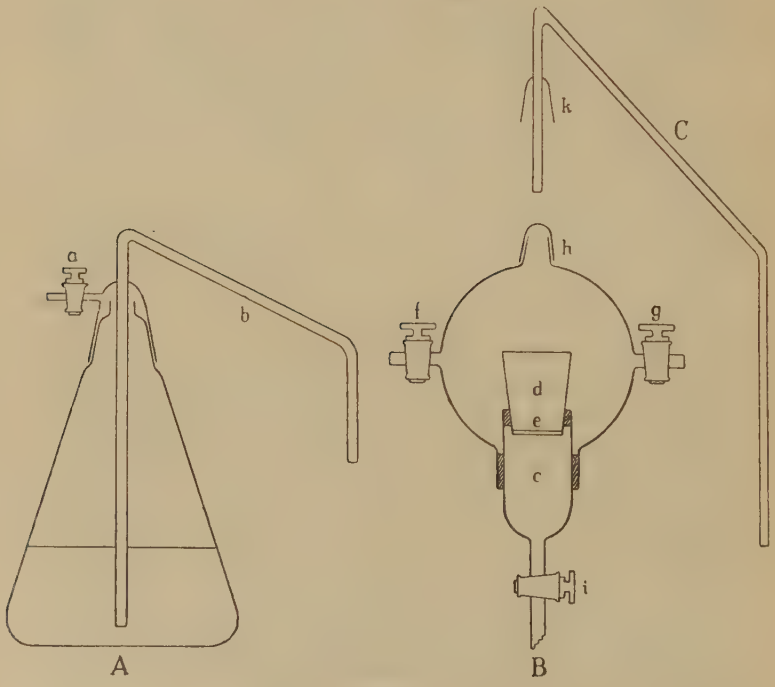


Fig. 1

Hahn i geschlossen und so lange gewartet, bis im Innern der Kugel und des Vorstosses der Druckunterschied ausgeglichen war. Dann wurde der Haubenschliff h abgenommen. Das bei f einströmende Gas entwich nun bei h. Durch die Öffnung h wurde der Ansatz b des Ausfällungsgefäßes geführt, das man bei a dem Druck einer Stickstoffbombe aussetzte. Dadurch wurde die durch Schütteln aufgerührte Suspension von Zinksulfid durch Rohr b in den Tiegel gedrückt. War der Tiegel gefüllt, wurde die Haube wieder aufgesetzt und durch Saugen bei i der Niederschlag abfiltriert. Jetzt wurde i wieder geschlossen, gewartet bis sich der Druckunterschied zwischen Kugel und Vorstoß ausgeglichen hatte, die Haube wieder abgenommen und an ihrer Stelle ein Glasrohr der Form C mit dem Schliff k aufgesetzt. Der Stickstoff entwich nun durch Rohr C. Hatte er alle Luft daraus verdrängt, so wurde das Ende des Rohres in ein Gefäß mit ausgekochtem reinsten Wasser getaucht. Jetzt wurde Hahn f geschlossen und g geöffnet und bei g schwach gesaugt. Dadurch stieg das Waschwasser im Rohr C hoch und lief in den Tiegel. War der Tiegel gefüllt, wurde g geschlossen. Nun wurde wieder f geöffnet und das Waschwasser in den Vorstoß abgesaugt. Der Waschprozeß wurde 5—6mal wiederholt. Zu den späteren Belichtungsversuchen wurden immer neue kleine Mengen gewaschen und geglüht (siehe später).

b) Darstellung von Wurtzit.

Zur Herstellung von Wurtzit aus dem gefällten Zinksulfid wurde das getrocknete Zinksulfid in einer Stickstoffatmosphäre geglüht. Nach E. T. Allen und J. L. Cranshew[7]) liegt der Umwandlungspunkt Blende—

[7]) E. T. Allen u. J. L. Cranshew, Am. Journ. of Sc. **34**, 341 (1912); Z. f. anorg. Ch. **79**, 125 (1913).

Wurtzit bei 1020° C. Oberhalb dieser Temperatur ist der Wurtzit die beständige Kristallform, unterhalb der angegebenen Temperatur die Blende, doch gelingt es leicht durch vorsichtiges Abkühlen des über 1020° geglühten Wurtzits diesen auch bei Zimmertemperatur beständig zu erhalten, da nach Allen und Cranshew die Rückverwandlung des Wurtzits in Blende bei Temperaturen wenig unterhalb des Umwandlungspunktes sehr langsam, bei tieferen Temperaturen sogar unmerklich langsam vor sich geht. Der Stickstoff wurde einer Bombe (Reduzierventil) mit Linde-Stickstoff entnommen[8]). Um Verunreinigungen, die beim Glühen des Zinksulfids eine Oxydation bewirken konnten, zu entfernen, wurde der Stickstoff zuerst durch einen Trockenturm mit Natronkalk geleitet zur Absorption von Kohlensäure, dann folgten zwei Waschflaschen mit alkalischer Hydrosulfitlösung zur Absorption von Sauerstoff, danach zur Trocknung eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure. Daran schloß sich ein Verbrennungsrohr mit vier 10 cm langen Kupferspiralen, die in einem Verbrennungsofen auf dunkle Rotglut erhitzt wurden. Weiter passierte der Stickstoffstrom einen Trockenturm mit Phosphorpentoxyd, das, mit Glaskugeln vermischt, eine Säule von genügender Durchlässigkeit bildete. Es wurden so letzte Feuchtigkeitsspuren entfernt und so die Gefahr einer thermischen Dissoziation von Wasserdampf und Oxydation des Zinksulfids beim Glühen behoben. Schließlich wurde der Gasstrom noch durch ein Gasfilter von Schott u. Gen. geleitet, da sich zeigte, daß bei etwas lebhafterem Stickstoffstrom Phosphorpentoxyd mitgerissen wurde.

[8]) Dieser enthielt nach Angaben der Firma neben geringen Mengen von Edelgasen, die nicht störend waren, einige Zehntel Prozent Sauerstoff und eine sehr geringe Menge Kohlensäure.

Das Filter hielt Phosphorpentoxyd quantitativ zurück. Der so gereinigte Stickstoff trat jetzt in einen elektrischen Glührohrofen.

Zur Erreichung der hohen Temperaturen beim Glühen des Zinksulfids war die Verwendung eines gut regulierbaren, Temperaturen bis 1200° C vertragenden Ofens (vgl. Fig. 2) erforderlich. Längs eines temperaturbeständigen glasierten Porzellanrohres a wurden im mitt-

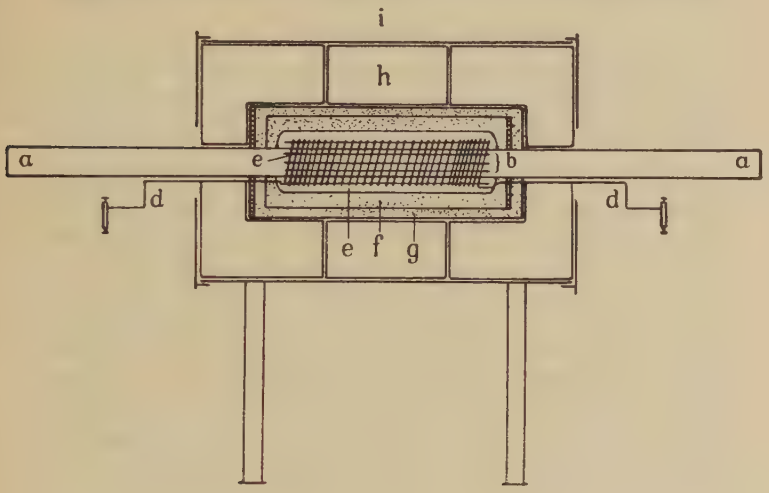


Fig. 2

leren Teil dünne Magnesiastäbchen b, wie sie in der Analyse Verwendung finden, mit Paraffin in einem Abstand von 5 mm aufgekittet. Auf diese Stäbchen wurde ein etwa 2 m langes Chromnickelband e[9]) von 1,5 × 0,5 mm Stärke aufgewickelt und zwar so, daß die Windungen zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung an den Enden der Magnesiastäbchen enger waren als in der

[9]) Zu beziehen von der Fa. Schniewindt, Neuenrade i. W.

Mitte. Die Wicklung auf Magnesiastäbchen wurde aus dem Grunde angewandt, um eine Elektrolyse der Glasur und somit eine Zerstörung des Drahtes zu vermeiden. Die Enden des Heizdrahtes wurden zugleich mit einem nach außen führenden starken Kupferdraht d mit Chromnickelband befestigt. Danach wurde das Paraffin über einer Flamme verbrannt. Der Heizdraht wurde in eine etwa 1 cm starke Schicht einer Magnesiumoxyd-Aluminiumoxyd-Mischung e (mit wenig Wasser zu einem steifen Brei angerührt) eingebettet.

Über das Porzellanrohr wurde nun ein Tonzylinder f geschoben, dessen Boden zur Durchleitung des Porzellanrohres ausgebohrt war, bis die Bohrung das Ende der Wicklung berührte. Der vertikal gestellte Tonzylinder wurde nun mit Kohlepulver[10]) ausgefüllt, dann von der offenen Seite des Tonzylinders her ein zweiter größerer Zylinder g, dessen Boden ebenfalls durchbohrt war, übergestülpt, das ganze um 180° gekippt und auch der Zwischenraum zwischen den beiden Zylinderwandungen mit Kohlepulver ausgefüllt. Der offene Teil des weiteren Zylinders wurde mit feuchtem Asbest zugekittet und in der Hitze getrocknet. Das Ganze war von Chamottesteinen h eingehüllt und durch einen Blechmantel i zusammengehalten[11]).

---

[10]) Die Verwendung von Kohlepulver zum Schutze des Heizdrahtes vor Oxydation durch Luftsauerstoff wurde zuerst angegeben von L. Ubbelohde, Z. f. Elektrochem. **17**, 1002 (1911).

[11]) Der Ofen bewährte sich ausgezeichnet; er wurde sehr häufig auf 1100° C ohne Schaden erhitzt. Die Abstrahlung nach außen war sehr gering, und die Temperaturabnahme nach Abschalten des Stromes erfolgte relativ langsam. Es war nur auf langsames Anheizen Wert zu legen, so daß die Temperatur des Rohrinnern der Temperatur des Drahtes folgen konnte und keine Überhitzung des Drahtes eintrat. Der Ofen verbrauchte

Genau in die Mitte des Ofenrohres wurde ein kleines Porzellanschiffchen mit trockenem Zinksulfid eingeführt. Unmittelbar neben dem etwa 4 cm langen Schiffchen lag ein dünnes, innen und außen glasiertes Porzellanröhrchen[12]), das nach außen führte und ein geeichtes Platin-Platinrhodium-Thermoelement enthielt[13]).

Nachdem der Ofen etwa 2 Stunden von reinem Stickstoff durchströmt war, wurde langsam mit dem Erhitzen begonnen und die Temperatur in 1—1½ Stunden auf

---

bei 1100° C 7 Amp. und hatte einen Widerstand von 5 Ohm. Durch Einschaltung eines Gleitwiderstandes war die Einhaltung bestimmter Temperaturen innerhalb eines ziemlich großen Temperaturintervalls möglich.

[12]) Bezogen von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin. Es war ein glasiertes Rohr erforderlich, um einer Verunreinigung des Zinksulfids durch Zerstäubung von Platin und Rhodium bei hoher Temperatur vorzubeugen.

[13]) Die Enden der Drähte des Thermoelements waren mit Kupferdrähten zusammengelötet. Die Lötstellen, durch Einkitten in kleine Glasröhrchen geschützt, befanden sich in einem Deward-Gefäß mit einer Eis-Wassermischung. Die Kupferdrähte waren mit einem Millivoltmeter verbunden. Es wurden alle abgelesenen Temperaturen auf konstante Temperatur von 0° C bezogen. Die Eichung des Thermoelements in der Nähe des Umwandlungspunktes Blende—Wurtzit erfolgte mit Hilfe eines zwischen beiden Drähten des Elements eingeschweißten Stückchen reinsten Silberdrahts. Das Thermoelement wurde in einem kleinen Asbestgehäuse auf einer Chamotterinne liegend langsam mit einem großen Gasbrenner erhitzt und der Ausschlag des mit Temperaturskala versehenen Millivoltmeters beobachtet bis der Zeiger des Instruments plötzlich zurückschnellte. Die in diesem Augenblick vom Instrument angezeigte Temperatur entsprach dem Schmelzpunkt des reinen Silbers von 960° C. Die abgelesene Temperatur der Skala war in allen Fällen innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem Schmelzpunkt des reinen Silbers. Das Element wurde häufiger dieser Kontrolle unterzogen.

genau 1100° C gebracht. Auf dieser Temperatur wurde der Ofen unter ständigem Durchleiten von Stickstoff für etwa 2 Stunden belassen[14]). Dann wurde der Heizstrom langsam geschwächt, so daß der Ofen sich in etwa 2—3 Stunden auf Zimmertemperatur abkühlte. Erst dann wurde das Schiffchen aus dem Ofen entfernt und in einen dunklen Exsikkator gebracht.

Die so gewonnenen rein weißen Präparate wurden einer Röntgenstrahl-Kristallanalyse[15]) mit Kupfer-K-Strahlung unterworfen. Die Diagramme verrieten eindeutig die Struktur des reinen Wurtzits (vgl. Tafel I) und es war nicht die geringste Spur von Blendestruktur im Diagramm zu erkennen. Aufnahmen, die von demselben Präparat innerhalb von 8 Tagen gemacht wurden, ergaben stets dieselben Interferenzlinien, so daß die Annahme berechtigt war, daß Präparate innerhalb dieser Zeit ihre Struktur nicht veränderten. Zu den Belichtungsversuchen wurden ausschließlich Präparate benutzt, die nicht älter wie 5—6 Tage waren.

c) Darstellung von Zinkblende.

Die Herstellung von Zinkblende war der von Wurtzit ähnlich; sie unterschied sich nur in der Glühtemperatur und in der Glühzeit.

Das eine Ende des Porzellanrohres des Glühofens, an dem der Stickstoff eintrat, war mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein Vacuumhahn führte.

---

[14]) Wie die Versuche von A. Schleede und eigene Erfahrung ergaben, war zur Erzielung einer guten Kristallisation die Glühzeit von zwei Stunden ausreichend.

[15]) Die Analysen wurden von Herrn Dr. H. Ott im Institut für theoretische Physik der hiesigen Universität ausgeführt. Für seine große Liebenswürdigkeit sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Der Gummistopfen war zur hermetischen Abdichtung mit Picein überzogen. Unter Durchleiten von Stickstoff wurde der Ofen mit dem Zinksulfid enthaltenden Schiffchen auf 750° C eingestellt und die Konstanz der Temperatur 3 Stunden beobachtet. Dann wurde das Thermoelement entfernt und das zweite Ende des Ofens wie oben mit einem mit Picein überzogenen Gummistopfen, durch den ein zweiter Hahn führte, verschlossen. Nachdem der Ofen noch eine Zeitlang von reinem Stickstoff durchstrichen war, wurden beide Hähne geschlossen und das Zinksulfid 48 Stunden[16]) in der Stickstoffatmosphäre geglüht.

Das Diagramm einer Röntgenstrahl-Kristallanalyse mit Kupfer-K-Strahlung zeigte die typische Blendestruktur ohne eine Andeutung von Wurtzitlinien (vgl. Tafel II).

II. BESCHREIBUNG DER OPTISCHEN VERSUCHSANORDNUNG.

a) Belichtungsapparatur.

Eine kleine zylindrische Kammer a aus Glas wurde mit zwei Hähnen b und c und oben mit einem runden geschliffenen Falz d versehen (vgl. Figur 3). Im Innern befand sich eine kleine Bank e aus Glas zur Aufnahme von drei kleinen Porzellanschiffchen f. Auf den Schliff der Kammer war ein ebenfalls geschliffener Ring g mit einer lichten Weite von etwa 45 mm mit Vacuumfett fest aufgesetzt. Die gemeinsame Kante war mit weichem Wachs zugekittet. Die innere Öffnung des Ringes wurde

[16]) Wegen der niedrigeren Temperatur war hier eine längere Glühzeit erforderlich als beim Wurtzit.

von einer klaren reinen Quarzscheibe[1]) h von 50 mm Durchmesser und 2 mm Stärke überdeckt. Die ganze Kammer war auf einer schweren Bleiplatte i befestigt und wurde in ein zylindrisches mit Zu- und Abfluß versehenes Kühlgefäß k versenkt. Das Gefäß war mit schwarzem Tuch lichtdicht umhüllt, so daß kein unfiltriertes Licht in die Belichtungskammer eindringen konnte. Unmittelbar auf der Belichtungskammer aufliegend befand sich ein runder, mit Picein vollständig überzogener Metallring l, dessen äußerer Durchmesser fast gleich dem innern Durchmesser des Kühlgefäßes war und mit seinem Rande dieses fast berührte. Die innere Öffnung hatte einen Durchmesser von 45 mm. Diese wurde von dem jeweils zur Belichtung benutzten runden Glasfilter m von 50 mm Durchmesser überdeckt.

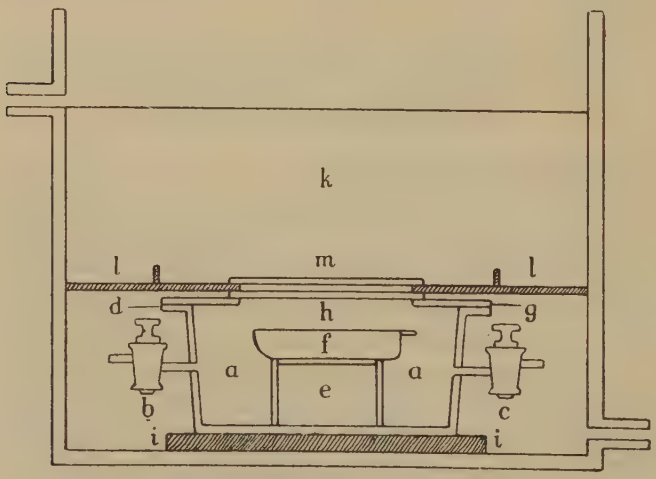


Fig. 3

[1]) bezogen von Haereus, Hanau.

Etwa 25 cm über dem Filter befand sich das horizontale Leuchtrohr einer Quarz-Quecksilberlampe für 220 Volt von Haereus[2]). Die Höhe des Kühlwasserspiegels über dem Filter betrug etwa 5 cm[3]). Die ganze Belichtungsapparatur befand sich unter einem gut ziehenden Abzug[4]).

Zum Zwecke der Belichtung der Präparate wurde eine abgewogene Menge (jeweils 0,15 g) Zinksulfid in ein Schiffchen gebracht und mit genau 15 Tropfen (Pipette) der jeweils verwandten Lösung beträufelt und mit einem sauberen Glasstab aufgerührt. Das Zinksulfid setzte sich nach kurzer Zeit am Boden des Schiffchens ab. Es wurden meistens drei Schiffchen gleichzeitig auf die Glasbank aufgekittet und in die Kammer gebracht. Nachdem der Glasring mit Quarzplatte aufgesetzt war, wurde die Kammer eine halbe Stunde lang von gereinigtem Stickstoff durchströmt, um sämtliche Luft zu verdrängen, die bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Anlaß zur Bildung von Ozon und somit zu unliebsamen Nebenreaktionen geben konnte. Nachdem die beiden Glashähne geschlossen waren, wurde die Kammer in das Kühlgefäß gebracht[5]).

---

[2]) Dieser Abstand blieb bei fast allen Belichtungen der gleiche; nur bei einigen Versuchen wurde er geändert, worauf im Text besonders aufmerksam gemacht ist.

[3]) Eine 5 cm dicke Schicht Leitungswasser wurde auf ihre Lichtabsorption im Ultraviolett geprüft. Es war keine Absorption festzustellen (siehe Tafel IV).

[4]) zwecks Kühlung der Lampe und Fortschaffung des gebildeten Ozons.

[5]) Hiebei beschlug sich meist die Quarzplatte innen mit ein wenig Kondenswasser, welches die spätere Beobachtung bei der Belichtung erschwerte. Es wurde darum beim Einbringen in das Kühlgefäß auf die Quarzplatte ein kleines Becherglas mit warmem

Nun wurde der Metallring mit aufgekittetem Filter aufgelegt und das Ganze durch einen Schirm vor jeder Bestrahlung geschützt. Dann wurde die Quecksilberlampe eingeschaltet und mit einem regulierbaren Widerstand und einem parallel geschalteten Voltmeter genau auf 100 Volt[6]) eingestellt, was nach ungefähr 10 Minuten erreicht war. Dann erst wurde der Schirm über dem Kühlgefäß entfernt und mit der Belichtung begonnen. Der Grad der Verfärbung wurde mit dem Auge beobachtet, zuerst nach Einlegen eines neuen Filters in Abständen von 10 Sekunden, später in Abständen von 1—2 Minuten[7]).

b) Lichtfilter.

Bei der Ermittlung der langwelligen Grenze der spektralen Empfindlichkeit der Präparate war die Verwendung von Filtern mit einigermaßen scharfen Grenzen nach dem Kurzwelligen ausreichend. Auf die Brauchbarkeit als Lichtfilter wurde eine Reihe von Gläsern spektroskopisch untersucht. Ein großer Quarzspektrograph der Firma Schmidt & Haensch leistete hiebei ausgezeichnete Dienste[8]). Von den Filtern wurden für

---

Wasser gestellt. Durch die nun langsam erfolgende Abkühlung der Quarzplatte wurde eine Wasserdampfkondensation vermieden.

[6]) Die Lampe wurde absichtlich nicht maximal belastet, um bei den langen Belichtungszeiten eine zu große Erwärmung zu vermeiden. Die Lampe brannte ununterbrochen viele Stunden und zeigte keine größeren Schwankungen wie 5 Volt.

[7]) Zum Schutz der Augen wurde durch eine dicke Glasplatte beobachtet, die zum Teil mit lichtdichtem Papier überzogen war, um die Augen vor direktem Lampenlicht zu schützen.

[8]) Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaften sei an dieser Stelle bestens gedankt für die Überlassung des Quarzspektrographen.

die endgültigen Belichtungen die folgenden verwandt:
1. Ultraviolettsperrfilter Nr. 425 der Lifa-Ges.
2. S. F. Bleitafelglas von Schott u. Gen.
3. Uviolglas UZK. V 3502 von Schott u. Gen.
4. Bergkristall der Firma Haereus.

Die drei letzten Filter hatten einen Durchmesser von je 50 mm bei einer Dicke von 2 mm und waren beiderseitig poliert. Das Ultraviolettsperrfilter bestand aus einer dünnen Gelatinefolie, die zwischen zwei gewöhnlichen runden Gläsern von 50 mm Durchmesser gefaßt war. Die photographischen Aufnahmen der Absorptionsspektren (auf Agfa-Extrarapidplatten) wurden teils mit dem Eisenlichtbogen, teils mit dem Quecksilberlichtbogen ausgeführt. Die ersteren Aufnahmen mit dem linienreichen Eisenbogen gaben die Absorptionsspektren vollständiger und genauer wieder, dafür waren aber die Aufnahmen mit dem Quecksilberlichtbogen den späteren Belichtungen des Zinksulfids mit derselben Lichtquelle angepaßt, und infolge der Linienarmut des Quecksilberlichtes ließen sich die Grenzen der Durchlässigkeit der Filter durch bestimmte Linien charakterisieren. Tafel III[9]) gibt ein Bild von der Absorption bzw. Durchlässigkeit der einzelnen Filter im Quecksilberlicht.

Die Filter wurden nicht quantitativ ausgemessen. Um sich ein ungefähres Bild des qualitativen Verlaufs der Absorptionskurven der Filter machen zu können, was für die vorliegenden Untersuchungen ausreichend war, wurden drei Aufnahmeserien zu 3, 30 und 300 Sekunden Belichtungszeit ausgeführt. Jeweils das oberste Spektrum der drei Aufnahmeserien stellt das Linienspektrum des unfiltrierten Quecksilberlichts dar. Hierauf sind die

[9]) Durch die Reproduktion können die Feinheiten der Originalplatte nicht ganz exakt wiedergegeben werden.

jeweils darunter stehenden Absorptionsspektren der Filter zu beziehen. Durch Vergleich der einzelnen Linien der Absorptionsspektren mit den entsprechenden Linien des zugehörigen Vergleichsspektrums des unfiltrierten Quecksilberlichts sind angenäherte Schlüsse über den Grad der Schwächung zu ziehen. Da nur Linien geringer Schwärzung untereinander vergleichbar sind, wurde die Aufnahmeserie zu 3 Sekunden für den Vergleich der intensivsten Linien, die Serie zu 30 Sekunden für die mittelstarken und die Serie zu 300 Sekunden für die schwachen Linien des Quecksilberlichts ausgeführt.

Um eine Überbelichtung der Aufnahmen zu vermeiden, wurde durch eine Blende ein kleiner Strahlenkegel aus dem Licht der mit 100 Volt Elektrodenspannung brennenden Quecksilberlampe ausgeblendet. Bei den späteren Belichtungsversuchen wirkte dagegen das volle Quecksilberlicht auf die Präparate ein. Hiernach wären also die Beleuchtungsstärken (bezogen auf Licht der verschiedenen Wellenlängen) einerseits an der Oberfläche der später belichteten Präparate, andererseits im Spalt des Spektrographen nicht vergleichbar. Es wäre also möglich, daß schwache Quecksilberlinien bei den Aufnahmen nicht zum Vorschein kommen und doch bei Bestrahlung der Präparate im unabgeblendeten Licht der Quarzlampe infolge der größeren Beleuchtungsstärke sehr wohl eine Schwärzung bewirken könnten. Bedenkt man aber, daß nach Lüppo-Cramer[10]) die Empfindlichkeit einer modernen Trockenplatte[11]) (bezogen auf

[10]) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, S. 62.

[11]) Es wurde zu den Aufnahmen eine höchstempfindliche Platte verwandt.

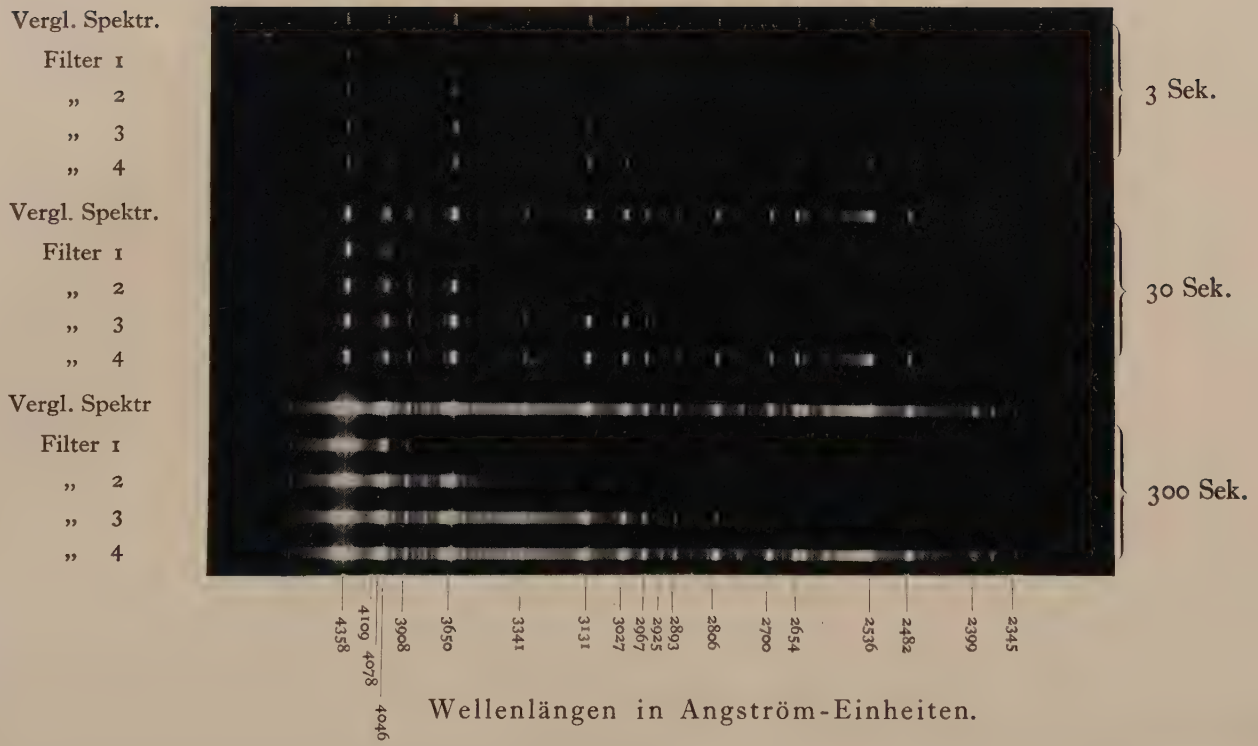
TAFEL I

WURTZIT-RÖNTGENDIAGRAMM
(Kupfer-K-Strahlung. Text Seite 20)

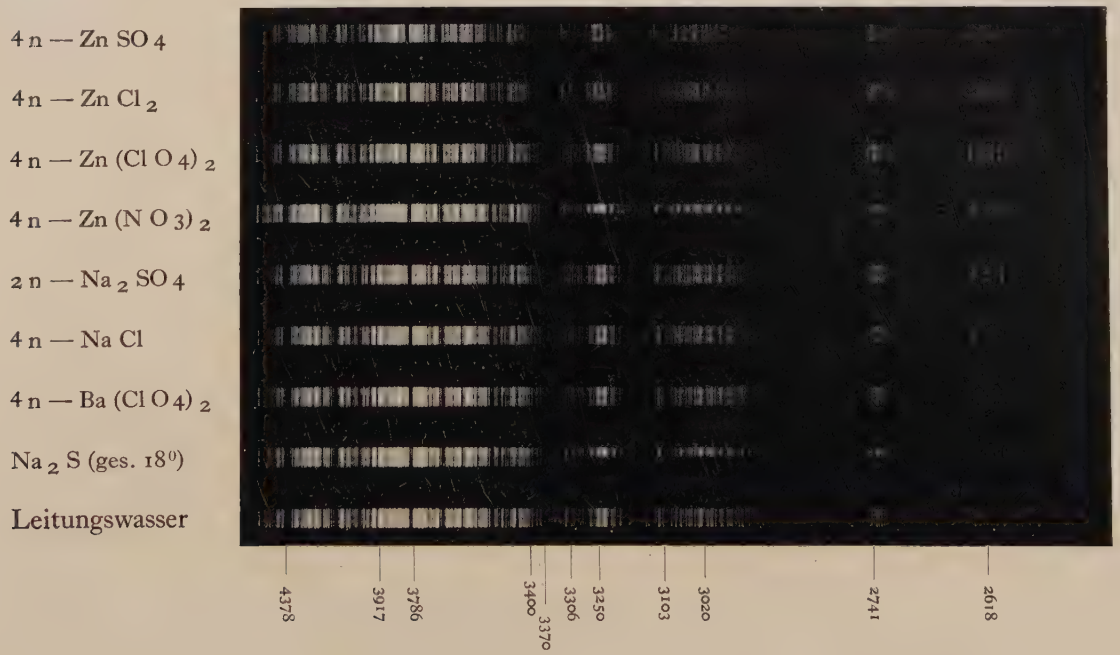
TAFEL II

ZINKBLENDE-RÖNTGENDIAGRAMM
(Kupfer-K-Strahlung. Text Seite 21)

TAFEL III


Vergl. Spektr.
Filter 1
„ 2
„ 3
„ 4
Vergl. Spektr.
Filter 1
„ 2
„ 3
„ 4
Vergl. Spektr
Filter 1
„ 2
„ 3
„ 4
3 Sek.
30 Sek.
300 Sek.
4338
4109
4078
4046
3908
3650
3341
3131
3027
2967
2925
2893
2806
2700
2654
2536
2482
2399
2345
Wellenlängen in Angström-Einheiten.

TAFEL IV



Wellenlängen in Angström-Einheiten.

die ausentwickelte Platte) minimal 30000 mal größer ist als die einer ungereiften Bromsilberemulsion, und weiterhin geglühtes Zinksulfid für direkte Schwärzung wahrscheinlich noch wieder unempfindlicher ist als eine ungereifte Bromsilberemulsion, so ist der Schluß berechtigt, daß das von der Quecksilberlampe schwach emittierte Licht bestimmter Wellenlängen, das unter einem bestimmten Filter selbst bei einer Belichtungszeit von 300 Sekunden nicht mehr oder nur äußerst schwach auf die Platte wirkte, auch bei den späteren Belichtungen trotz wesentlich größerer Beleuchtungsstärke innerhalb der praktischen Belichtungszeiten (bis zu 6 Stunden) nicht wirksam ist.

Wie die Tafel zeigt, ist die Schärfe der Durchlässigkeitsgrenzen der Filter nicht vollkommen. Als kurzwellige Grenzen werden im folgenden die Spektralbereiche zwischen eben deutlich sichtbarer und praktisch vollständiger Absorption (bezogen auf das Quecksilberspektrum) angegeben.

Hiernach haben die Filter die folgenden kurzwelligen Grenzen der Durchlässigkeit:

Filter 1: U.V.Sperrfilter	4109—3908 A. E.
Filter 2: S.F.Bleitafelglas	3650—3341 A. E.
Filter 3: Uviolglas	3027—2806 A. E.
Filter 4: Bergkristall	2345 A. E.

Aus der kurzwelligen Grenze des eben noch wirksamen und der des vorhergehenden Filters war auf den wirksamen Spektralbereich zu schließen. Auf gewisse berechtigte Änderungen in der Annahme der Grenzen wird bei der Beschreibung der Belichtungsversuche zurückzukommen sein.

III. VERSUCHE ÜBER DIE PHOTOCHEMISCHE EMPFINDLICHKEIT VON WURTZIT UND ZINKBLENDE.

a) WURTZIT.

1. Vorversuche im unzerlegten Licht.

Belichtungsversuche im unfiltrierten Quecksilberlicht hatten ergeben, daß ein deutlicher Unterschied des Beginns und der Schnelligkeit der Verfärbung bestand zwischen feuchtem reinen Wurtzit und einem gleichen Präparat unter Zinksulfatlösung. Einen Grad der Verfärbung, den der Wurtzit unter Wasser bei einem Abstand von etwa 70 cm vom Leuchtrohr der mit 100 Volt Elektrodenspannung brennenden Quecksilberlampe nach etwa einer Stunde erlangte, erreichte das Präparat mit überstehender Zinksulfatlösung bereits nach etwa zehn Minuten. Wiederholte Versuche zeigten stets den gleichen Verlauf. Eine Sensibilisierung stand somit eindeutig fest. Da man eine chemische Sensibilisierung durch Akzeptorwirkung der Zinksulfatlösung schwerlich annehmen konnte, war die Annahme umso verlockender, daß hier eine spektrale Sensibilisierung vorlag. Versuche mit spektral zerlegtem Licht hatten hierüber Aufschluß zu geben.

2. Versuche im spektral zerlegten Licht.

α) Wurtzit unter Wasser.

Eine Probe reinen Wurtzits wurde mit etwas Leitfähigkeitswasser befeuchtet und in der auf Seite 23 beschriebenen Weise belichtet. Unter jedem einzelnen Filter wurde 6 Stunden bestrahlt bei genau 100 Volt Spannung an der Lampe. Unter dem Filter 1 blieb der Wurtzit vollständig weiß; auch unter dem Filter 2 war nach weiteren 6 Stunden keine Veränderung festzustellen.

Unter dem Filter 3 setzte eine deutliche Verfärbung nach etwa 10 Minuten[1]) ein. Der Wurtzit verfärbte sich zunächst nach Schmutzigweiß (mit einem Stich ins Graugrünliche), um nach etwa 15 Minuten vom Beginn der Belichtung unter Filter 3 einen rein hellgrauen Ton zu geben. Dieser Ton vertiefte sich immer mehr nach Dunkelgrau, um nach etwa 45 Minuten einen tief blaugrauen Ton zu erreichen. Dieser Versuch wurde fünfmal wiederholt und verlief stets gleichartig, womit die Reproduzierbarkeit sichergestellt war. Da der Wurtzit sich unter Filter 3 bereits nach 10 Minuten zu verfärben begann, sind die nachstehenden Überlegungen durchaus berechtigt.

Unter Filter 2, das die von Natur aus sehr starke Linie 3650 A. E. fast ungeschwächt durchläßt, blieb der Wurtzit völlig unverändert. Diese Linie ist daher sicher unwirksam. Ob die Linie 3341 A. E., welche die kurzwellige Grenze des Filters 2 darstellt, nicht wirksam ist, läßt sich hier nicht ohne weiteres angeben, da diese Linie durch Filter 2 sehr stark geschwächt wird. Demnach muß die Linie 3341 A. E. als die langwellige Grenze des Schwellenwerts von Wurtzit unter Wasser bezogen auf das Quecksilberspektrum angenommen werden. (Die zwischen den Linien 3650 A. E. und 3341 A. E. liegenden, von Natur aus sehr schwachen Linien, können vernachlässigt werden.)

Die Verfärbung des Wurtzits unter Filter 3 beweist, daß die langwellige Grenze der spektralen Empfindlichkeit zwischen 3341 A. E. und 2806 A. E. liegen muß.

Nehmen wir an, der genaue Schwellenwert läge bei 2925 A. E., dann müßten für die unter Filter 3 nach zehn

---

[1]) Die Belichtungszelle wurde absichtlich nicht näher an das Leuchtrohr der Lampe gebracht, um den zeitlichen Verlauf der Verfärbung besser beobachten zu können.

Minuten beginnende Verfärbung die Linien 2925 A. E., 2893 A. E. und 2806 A. E. verantwortlich gemacht werden. Ein Versuch zeigte, daß Wurtzit unter Filter 4 sich nach 1—1½ Minuten zu verfärben begann. Unter Filter 4 müßte der ganze Spektralbereich von der angenommenen Grenze der spektralen Empfindlichkeit 2925 A. E. bis zum äußersten Ultraviolett wirksam sein. Ein Blick auf Tafel III genügt, um zu sehen, daß die Intensität dieses großen wirksamen Spektralbereichs die des kleinen, bereits durch Filter 3 stark geschwächten Spektralbereichs von 2967 A. E. — 2806 A. E. ganz erheblich übertrifft. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß diese drei schwachen Linien in 10 Minuten einen gleichen Effekt hervorrufen könnten, den der ganze Spektralbereich in 1½ Minuten verursacht.

Es müssen also die anschließenden, langwelligeren, intensiven Linien die Verfärbung unter Filter 3 mitbedingen. Nach Linie 2925 A. E. schließt sich zum Langwelligen hin die Linie 2967 A. E. an.

Im Sinne dieser Überlegungen liegt der Schwellenwert der spektralen Empfindlichkeit von Wurtzit unter Wasser zwischen 3341 A. E. und 2967 A. E.

Diese Schlüsse stehen in bester Übereinstimmung mit den entsprechenden Resultaten von Lenard, der mit Hilfe eines sehr lichtstarken Quarzspektrographen die direkte Einwirkung des spektral zerlegten Lichts einer Quarzquecksilberlampe auf Zinksulfidphosphore und auch auf reines Zinksulfid untersuchte. Er fand, daß die Linie 3341 A. E. noch eben wirksam ist, die Linie 3130 A. E. eine kräftige Wirkung ausübt. Diese Übereinstimmung ist eine wertvolle Stütze für die Zuverlässigkeit unserer etwas umständlicheren Methode.

β) Wurtzit unter Zinksalzlösungen.

Es wurde der Einfluß einer Reihe von löslichen Zinksalzen auf die Lichtempfindlichkeit des Wurtzits untersucht. Es wurden verwandt: Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkperchlorat und Zinknitrat. Die Lösungen wurden hergestellt aus konzentrierten Lösungen der betreffenden Salze[2]). Der Gehalt der einzelnen Lösungen an Zink wurde durch Bestimmung als Zinkammoniumphosphat ermittelt, und die Lösungen wurden durch Verdünnen auf die gewünschte Normalität gebracht. Es wurden zunächst 4 n-Lösungen untersucht. Es wurde spektroskopisch geprüft, ob nicht die Lösungen selbst eine spezifische Lichtfilterwirkung ausübten. Tafel IV[3]) gibt einen Überblick der Absorptionsspektren der Lösungen. Die einzelnen Linienbänder sind genau in der Mitte durch einen feinen Strich in der Längsrichtung getrennt. Die obere Hälfte der Bänder gibt jeweils das Spektrum eines Eisenbogens wieder, dessen Licht eine 2 mm starke kleine Quarzcüvette, die mit reinem Wasser gefüllt war, passiert hatte. Die untere Hälfte gibt das Spektrum desselben Bogens, dessen Licht durch eine gleich große, mit der betreffenden Salzlösung gefüllte Quarzcüvette ging. Wie ein Vergleich der oberen und unteren Hälfte der einzelnen Bänder zeigt, absorbieren die 4 n-Lösungen von Zinksulfat, Zinkchlorid und Zinkperchlorat im unter-

---

[2]) Zur Herstellung der Zinksulfatlösung wurde das früher weitgehendst gereinigte Zinksulfat verwandt. Zinkchlorid und Zinknitrat wurden als reinste Salze bezogen. Letzteres wurde mehrfach umkristallisiert. Zinkperchlorat wurde dargestellt aus äquivalenten Mengen reinen Bariumperchlorats und Zinksulfats. Für die Überlassung des reinen Bariumperchlorats sage ich Herrn H. Kohner vom hiesigen Institut herzlichen Dank.

[3]) Die Reproduktion gibt die Originalplatte nicht in den letzten Feinheiten wieder.

suchten Gebiet nicht merkbar. Zinknitrat besitzt eine starke Absorption, die nach Schätzung auf einige Prozent genau bei 3400 A. E. beginnt, bei 3370 A. E. etwa 50 Prozent erreicht hat und bei 3250 A. E. praktisch vollständig ist[4]).

Zu den Belichtungsversuchen wurden Proben von je 0,15 g Wurtzit mit 15 Tropfen der betreffenden Lösung beträufelt. Es wurden immer gleichzeitig neben dem Schiffchen mit der betreffenden Salzlösung ein Schiffchen mit Wurtzit unter reinem Wasser in der früher beschriebenen Weise belichtet, um Unterschiede deutlich erkennen zu können. Auch wurden zum Vergleich entsprechende Proben im Dunkeln aufbewahrt.

Es wurden zunächst 4 n-Zinksalzlösungen untersucht. Unter allen vier Salzlösungen blieb der Wurtzit unter dem Filter 1 nach sechsstündiger Belichtung vollständig weiß, auch unter dem Filter 2 war nach weiteren sechs Stunden keine Verfärbung festzustellen. Unter dem Filter 3 setzte eine deutliche Verfärbung bei den Proben mit Zinksulfat, Zinkchlorid und Zinkperchlorat bereits nach einer Minute ein. Die Verfärbungen waren von ähnlicher Art wie unter reinem Wasser, nur traten sie sehr viel schneller ein. Einen rein hellgrauen Ton erreichten die Proben unter den zuletzt genannten Zinksalzlösungen bereits nach 2—3 Minuten, um nach zehn Minuten schon ziemlich dunkelgrau verfärbt zu sein. Bei weiterer Belichtung vertiefte sich der Ton weiter. Unter Wasser dagegen war die Verfärbung immer erst nach 8—10 Minuten eben bemerkbar. Diese und alle späteren Versuche wurden mehrfach mit gleichem Resultat wiederholt.

---

[4]) Die Mitteilung der oben genannten Werte verdanke ich Herrn H. Fromherz. Die Aufnahmen wurden mit Agfa-Chromoisolarplatten ausgeführt.

Wurtzit unter Zinknitrat verfärbte sich unter dem Filter 3 selbst nach zwölfstündiger Belichtung nicht. Er hatte lediglich einen fast unmerklichen Stich ins Gelbliche. Das Ausbleiben einer Verfärbung unter der Zinknitratlösung findet eine ausreichende Erklärung durch die starke Absorption des Nitrations in dem wirksamen Spektralbereich.

Um den Einfluß der Konzentration zu prüfen, wurden weitere Versuche mit Variation der Konzentration einer Zinksulfatlösung angestellt. Unter einer 1 n, 0,1 n und 0,01 n-Zinksulfatlösung blieb mit abnehmender Konzentration der Beginn der Verfärbung immer ein wenig zurück, doch verfärbte sich der Wurtzit selbst unter der 0,01 n-Zinksulfatlösung bereits nach etwa 4 Minuten, also immerhin noch sichtlich schneller als der Wurtzit unter reinem Wasser.

Um zu prüfen, ob wirklich die Zinkionen die Ursache der Sensibilisierung waren, wurden die entsprechenden Salze mit anderen Kationen untersucht: Natriumsulfat, Natriumchlorid und Bariumperchlorat. Wie Tafel II zeigt haben die Lösungen dieser Salze keine Absorption im untersuchten Ultraviolett. Die Verfärbungen des Wurtzits unter diesen Lösungen verliefen ähnlich wie unter Wasser, das heißt unter dem Filter 3 begannen sie sich nach etwa 8—10 Minuten zu verfärben. Nur die Natriumsulfatlösung übte eine geringe Sensibilisierung aus, die aber gegenüber einer gleichnormalen Zinksulfatlösung sehr viel geringer war. Somit muß in den Zinksalzlösungen das Zinkion das sensibilisierende Agens sein. Wie aber alle diese Versuche zeigen kann von einer spektralen Sensibilisierung nicht die Rede sein.

γ) Wurtzit unter Natriumsulfidlösung.

Um möglicherweise eine Bedeckung der Wurtzit-

oberfläche mit Schwefelionen und somit eine spektrale Sensibilisierung zu erreichen, wurde eine Probe unter Natriumsulfidlösung belichtet. Der Versuch zeigte aber, daß der Wurtzit unter dieser Lösung überhaupt nicht schwärzungsfähig war. Nach sehr langer Belichtung im unfiltrierten Quarzquecksilberlicht war lediglich die überstehende Lösung ein wenig nach gelb verfärbt. Das Ausbleiben der Verfärbung konnte wie beim Zinknitrat zum Teil durch die erhebliche optische Absorption der Natriumsulfidlösung in dem für reinen Wurtzit wirksamen Spektralbereich erklärt werden (vgl. Tafel IV), außerdem aber lag die Möglichkeit vor, daß etwa ausgeschiedenes fein verteiltes Zink mit den in Lösung vorhandenen Agentien reagiert und sich so einer direkten Beobachtung entzieht.

δ) Kurzwellige Vorbelichtung.

Bei seinen Versuchen über die spektrale Sensibilisierung von Silberbromid hatte W. Frankenburger in Bestätigung des an Platten aufgefundenen sog. „Becquerel-Effekts" auch für emulsionsfreies Silberbromid eine deutliche spektrale Sensibilisierung durch Silberkeime nachweisen können. Ein mit Licht kürzerer Wellenlänge wirksam vorbestrahltes Präparat verfärbte sich in einem langwelligeren Spektralbereich weiter, in welchem das nicht vorbelichtete Bromsilber völlig unempfindlich war. Um einen möglichen analogen Einfluß von Zinkkeimen kennen zu lernen, wurde eine feuchte Probe Wurtzit unter Filter 3 so lange bestrahlt, bis eine eben sichtbare Verfärbung nach Hellgrau erreicht war. Dann wurde je 6 Stunden unter Filter 1 und 2 belichtet, ohne daß eine Farbvertiefung eintrat. Ein Analogon des Becquerel-Effekts ließ sich also beim Wurtzit nicht finden.

ε) Einfluß der Feuchtigkeit.

Von einer Reihe von Forschern wird der Feuchtigkeit ein bedeutender Einfluß zugeschrieben. Die Angaben wurden einer Nachprüfung unterzogen.

In einem kurzen weiten Rohr aus Quarz befand sich ein Schiffchen mit Wurtzit unter Wasser. Durch zwei Gummistopfen an den Enden des Rohres führten zwei Hähne. Die Gummistopfen waren durch einen Piceinüberzug luftdicht mit dem Rohr verbunden. Das beiderseitig geschlossene, mit Luft oder Stickstoff gefüllte Rohr befand sich unmittelbar unter dem Leuchtrohr der stark belasteten Quecksilberlampe (150 Volt). Bereits nach wenigen Sekunden setzte eine Verfärbung des feuchten Wurtzits ein, die sich sehr rasch, nach etwa einer Minute, nach Dunkelgrau und später nach fast Schwarz vertiefte.

Wurde nun das Rohr mit einer neuen Probe des Wurtzits ohne Wasser vor der Belichtung mit einer Ölpumpe auf einen halben Millimeter evakuiert und anschließend unter sonst gleichen Bedingungen belichtet, so blieb eine Verfärbung selbst nach dreistündiger Belichtung im intensivsten Quarzlicht aus, auch wenn das Vakuum durch Einströmenlassen von Luft oder Stickstoff, die über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet waren, aufgehoben wurde. Entsprechende Versuche mit einer Wasserstrahlpumpe[5]), die bis auf 10 mm evakuierte, verliefen ganz gleichartig.

Wurde nun in beiden Fällen feuchte Luft oder feuchter Stickstoff in das evakuierte Rohr eingelassen, so verfärbte sich der Wurtzit wieder in wenigen Sekunden. Diese Versuche bestätigen analoge Beobachtungen von Schleede und scheinen im Sinne seiner Annahme zu

[5]) Vgl. A. Schleede, loc. cit.

sprechen, daß ein Hauch flüssigen Wassers zur Erzielung der Schwärzung erforderlich ist.

b) ZINKBLENDE.

1. Vorversuche im unzerlegten Licht.

A. Schleede hat auf Grund seiner Versuche geschlossen, daß geglühtes Zinksulfid nur dann schwärzungsfähig ist, wenn die Glühtemperatur so hoch war, daß merkbare Mengen Wurtzit entstehen konnten. Zur Nachprüfung dieser Angaben wurde eine Probe Zinkblende, die durch Röntgenstrahl-Kristallanalyse als solche eindeutig identifiziert und in der keine Andeutung für eine Verunreinigung durch Wurtzit festzustellen war, unter Wasser in einer Stickstoffatmosphäre im unfiltrierten Quecksilberlicht belichtet. Es wurde gefunden, daß die Zinkblende nach etwa ¾stündiger Bestrahlung in einem Abstand von etwa 10 cm vom Leuchtrohr der Lampe sich zu verfärben begann. Nach etwa 3 Stunden hatte die Probe einen tief dunkelgrauen Ton erreicht. Der Versuch wurde mit gleichem Resultat mehrfach wiederholt.

Eine unter denselben Bedingungen belichtete Probe von Wurtzit verfärbte sich bereits nach wenigen Sekunden und war nach etwa einer Minute schon tief dunkelgrau.

Wenngleich also ein eklatanter Unterschied in der Schwärzungsfähigkeit von Wurtzit und Blende besteht, so zeigen doch die Versuche, daß auch Zinkblende bei langer Belichtungszeit schwärzungsfähig ist. Diese Schwärzung kann möglicherweise auf einer im Ultraviolett langsam erfolgenden Umwandlung von Blende in Wurtzit beruhen, so daß die von Schleede ausgesprochene Ansicht, daß nur Wurtzit schwärzungsfähig ist, nicht als widerlegt gelten kann. Über die Möglichkeit einer solchen Umwandlung könnten weitere mit röntgen-

ographischen Untersuchungen verbundene Belichtungsversuche Aufschluß geben.

Eine allgemeine Sensibilisierung durch Zinksulfatlösung konnte auch bei der Zinkblende wiedergefunden werden.

2. Versuche im spektral zerlegten Licht.

α) Zinkblende unter Wasser.

Eine Probe von Zinkblende unter Wasser wurde im zerlegten Licht bestrahlt. Unter Filter 1 und 2 war nach je 8 Stunden nicht die geringste Verfärbung sichtbar. Nach fünfstündiger Belichtung unter Filter 3 zeigte sich eine eben sichtbare Verfärbung nach Weißgrau, die sich bei weiterer Belichtung vertiefte. Man ist berechtigt, hier denselben Spektralbereich als photochemisch wirksam anzusehen wie beim Wurtzit, d. h. 2967—3341 A.E.

β) Zinkblende unter Zinksulfatlösung.

Es wurde der Einfluß einer 4 n-Zinksulfatlösung auf die Empfindlichkeit der photochemischen Zersetzung geprüft. Unter Filter 3 war eine deutliche Verfärbung nach Hellgrau (mit einem Stich ins Grünliche) nach etwa einer halben Stunde erreicht. Nach 5 Stunden hatte das Präparat einen wesentlich dunkleren Ton angenommen.

Es war also hier dieselbe allgemeine, aber keine spektrale Sensibilisierung festzustellen wie beim Wurtzit.

γ) Einfluß der Feuchtigkeit.

Versuche über den Feuchtigkeitseinfluß, die ganz den Versuchen mit Wurtzit entsprachen, verliefen genau wie dort beschrieben. Es wurden nur längere Belichtungszeiten gewählt. An der Wasserstrahlpumpe evakuierte Proben zeigten nach fünfstündiger Belichtung keine Verfärbung, während feuchte Proben sich in etwa 3 Stunden tief dunkelgrau verfärbt hatten.

C. ZUSAMMENFASSUNG.

Es wurde die spektrale Empfindlichkeit von geglühtem Zinksulfid unter Wasser und ihre Beeinflußbarkeit durch Zinksalzlösungen untersucht.

Der Zweck der Versuche war die Prüfung, ob eine Analogie im photochemischen Verhalten einerseits der Silberhalogenide, andererseits des geglühten Zinksulfids besteht.

An den Silberhalogeniden hat sich die von K. Fajans einerseits und S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli andererseits ausgesprochene Ansicht gut bewährt, wonach der primäre photochemische Vorgang im Übergang eines Elektrons vom Halogen- zum Silber-Ion des Gitters unter Abscheidung der neutralen Atome von Halogen und Silber besteht.

Nach K. Fajans, W. Frankenburger und W. Steiner ist dieser photochemische Vorgang durch Ionenadsorption an der Oberfläche des Halogensilbers weitgehend beeinflußbar. Dies äußert sich besonders in einer Verschiebung der langwelligen Grenze der spektralen Empfindlichkeit ins langwellige Gebiet durch adsorbierte Silberionen.

Den Versuchen von J. W. O'Brien an Lithopone, einem Gemisch von Bariumsulfat und geglühtem Zinksulfid, wurde mit E. Maass und R. Kempf die Vermutung entnommen, daß auch beim reinen geglühten Zinksulfid unter Zinksalzlösungen eine Sensibilisierung vorhanden sei.

Da nach der Panethschen Adsorptionsregel eine Adsorption von Zinkionen an kristallisiertem Zinksulfid zu

erwarten ist, lag die Annahme nahe, daß auch hier eine spektrale Sensibilisierung vorliegen könnte.

Zur Untersuchung wurden Wurtzit und Zinkblende herangezogen.

WURTZIT.

1. Im unfiltrierten Quarzquecksilberlicht fand beim Wurtzit eine deutliche Sensibilisierung durch Zinksalzlösungen statt.

2. Die langwellige Grenze der spektralen Empfindlichkeit von Wurtzit unter Wasser wurde im filtrierten Quecksilberlicht zwischen 3341 und 2967 A. E. gefunden in Bestätigung der Angaben P. Lenards, wonach die Linie 3340 A.E. eine schwache, die Linie 3130 A.E. eine starke Schwärzung des Zinksulfids verursacht.

3. Die langwellige Grenze der photochemischen Empfindlichkeit von Wurtzit unter Zinksulfat-, Zinkchlorid- und Zinkperchlorat-Lösung war die gleiche wie beim Wurtzit unter Wasser. Neben der allgemeinen Sensibilisierung war keine spektrale Sensibilisierung festzustellen.

4. Das Ausbleiben der Verfärbung unter Zinknitrat- und Natriumsulfid-Lösung konnte auf die optische Absorption der Lösungen in dem wirksamen Spektralbereich zurückgeführt werden.

5. Eine dem Becquerel-Effekt entsprechende Wirkung kurzwelliger Vorbelichtung konnte am Wurtzit nicht nachgewiesen werden.

6. Es konnte die auch von anderen Forschern festgestellte Tatsache, daß zur Schwärzung des Wurtzits die Gegenwart von Wasser erforderlich ist, bestätigt werden.

ZINKBLENDE.

1. Es zeigte sich, daß auch Zinkblende, die nach A. Schleede nicht schwärzungsfähig sein soll, bei langer Belichtung geschwärzt wird.

2. Im unfiltrierten Quarzquecksilberlicht war auch hier eine deutliche Sensibilisierung durch Zinksulfatlösung vorhanden.

3. Im filtrierten Quarzquecksilberlicht lagen die langwelligen Grenzen der spektralen Empfindlichkeit von Zinkblende unter Wasser und unter Zinksulfatlösung wie beim Wurtzit zwischen 3341 A.E. und 2967 A.E. Eine spektrale Sensibilisierung durch Zinkionen war auch hier nicht festzustellen.

4. Der Einfluß der Feuchtigkeit war von derselben Art wie beim Wurtzit.

*

In theoretischer Hinsicht läßt sich nach der Ansicht von K. Fajans aus den Versuchen folgender Schluß ziehen. Die Gegenwart von Zinkionen scheint die Natur des Primärprozesses nicht merklich zu beeinflussen (keine spektrale Sensibilisierung), vergrößert aber die Zahl der dem Prozeß unterliegenden Moleküle. Berücksichtigt man, daß die Gegenwart von flüssigem Wasser, das zur Bildung einer Lösung von Zinksulfid an der Oberfläche führt, für das Eintreten der Schwärzung nötig ist, so liegt die Annahme nahe, daß der Effekt vornehmlich in

Anwesenheit von Zinkionen in Lösung bzw. von Zinkionen, die an der Gitteroberfläche adsorbiert sind, stattfindet. Ob der Unterschied gegen das Verhalten des Silberbromids und Silberchlorids durch die abweichende Gitterstruktur des Zinksulfids (tetraedrische Bindung nach H. Grimm und A. Sommerfeld[1]) bedingt ist, wird sich durch Versuche an Silberjodid feststellen lassen.

[1]) Z. f. Phys. **36**, 1926.

LEBENSLAUF.

Geboren wurde ich, Erich Becker, evangelischer Konfession, am 13. September 1899 zu Homberg am Niederrhein als Sohn des Fabrikdirektors Andreas Becker und seiner Gemahlin Ottilie, geb. Runde. Ich besuchte die Oberrealschule zu Homberg am Niederrhein, die ich 1917 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Sommer 1917 bis Dezember 1918 stand ich im Heere, zuletzt bei der ehem. Kaiserl. deutschen F.T.-Station 1302. 1919 wurde ich in Freiburg i. B. immatrikuliert. Seit 1921 bin ich Angehöriger der philosophischen Fakultät, Sektion II, der Ludwig-Maximilians-Universität München. Das Doktorandum bestand ich im Wintersemester 1923/24. Durch einen Unfall war ich gezwungen, meine praktischen Arbeiten für fast ein Jahr zu unterbrechen.